

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-174353

(43)Date of publication of application : 31.07.1987

(51)Int.Cl.

C22C 38/54  
C22C 38/00

(21)Application number : 61-014835

(71)Applicant : NIPPON YAKIN KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.1986

(72)Inventor : NEMOTO RIKIO  
TSUDA MASAOMI

## (54) FE-NI LOW EXPANSION ALLOY EXCELLENT IN PRESS FORMABILITY AND ETCHING CHARACTERISTIC

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve etching characteristic as well as press formability by specifying the amounts of C, Si, Mn, Ni, Cr, B, and Co.

CONSTITUTION: This Fe-Ni low expansion alloy has a composition consisting of  $\leq 0.02\%$  C,  $\leq 0.2\%$  Si,  $\leq 0.5\%$  Mn, 30W45% Ni, 1.5W6% Cr, 0.001W0.02% B, and the balance Fe or containing  $\leq 4\%$  Co besides the above. In the above alloy, etching speed at the time of manufacturing shadow masks by etching is increased. Moreover, spring back which occurs in press working is minimized, so that superior press-worked shapes can be obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-174353

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月31日

C 22 C 38/54  
38/00

3 0 2

R-7147-4K

審査請求 未請求 発明の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 プレス成形性およびエッチング性に優れる Fe-Ni 系低熱膨張合金

⑯ 特 願 昭61-14835

⑰ 出 願 昭61(1986)1月28日

⑱ 発 明 者 根 本 力 男 川崎市川崎区小島町4番2号 日本冶金工業株式会社技術  
研究所内

⑲ 発 明 者 津 田 正 臣 川崎市川崎区小島町4番2号 日本冶金工業株式会社技術  
研究所内

⑳ 出 願 人 日本冶金工業株式会社 東京都中央区京橋1丁目15番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 村田 政治

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

プレス成形性およびエッチング性に優れる Fe  
- Ni 系低熱膨張合金

## 2. 特許請求の範囲

1. C 0.02 % 以下, Si 0.2 % 以下, Mn 0.5 % 以下, Ni 30 ~ 45 %, Cr 1.5 ~ 6 %, B 0.001 ~ 0.02 % を含有し、残部 Fe よりなるプレス成形性およびエッチング性に優れる Fe - Ni 系低熱膨張合金。

2. C 0.02 % 以下, Si 0.2 % 以下, Mn 0.5 % 以下, Ni 30 ~ 45 %, Co 4 % 以下, Cr 1.5 ~ 6 %, B 0.001 ~ 0.02 % を含有し、残部 Fe よりなるプレス成形性およびエッチング性に優れる Fe - Ni 系低熱膨張合金。

3. C 0.02 % 以下, Si 0.2 % 以下, Mn 0.5 % 以下, Ni 30 ~ 45 %, Cr 1.5 ~ 6 %, B 0.001 ~ 0.02 % を含有し、さらに Nb, Ta, Ti, Zr, V, Al のうちから選ばれる何れか 1 種又は 2 種以上を単独又は合計で 0.005 ~ 0.4 % 含有し、

残部 Fe よりなるプレス成形性およびエッチング性に優れる Fe - Ni 系低熱膨張合金。

4. C 0.02 % 以下, Si 0.2 % 以下, Mn 0.5 % 以下, Ni 30 ~ 45 %, Co 4 % 以下, Cr 1.5 ~ 6 %, B 0.001 ~ 0.02 % を含有し、さらに Nb, Ta, Ti, Zr, V, Al のうちから選ばれる何れか 1 種又は 2 種以上を単独又は合計で 0.005 ~ 0.4 % 含有し、残部 Fe よりなるプレス成形性およびエッチング性に優れる Fe - Ni 系低熱膨張合金。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、プレス成形性およびエッチング性に優れる Fe - Ni 系低熱膨張合金に関し、特に本発明は各種電子管の管内部品、例えばシャドウマスク、マスクフレーム、マスクホルダー、またプレス成形加工により製作される低温用機器に好適に用いることのできるプレス成形性およびエッチング性に優れる Fe - Ni 系低熱膨張合金に関するものである。

## (従来技術)

Ni 30 ~ 45 %を含むFe-Ni系合金は、室温から300℃の温度域では熱膨張係数が著しく小さいため、各種電子管用材料として用いられ、特にシャドウマスク、マスクフレームおよびマスクホルダー等の機能材料として用途が拡大しつつある。

従来よりカラー受像管シャドウマスクにあつては温度上昇に伴う加熱膨張に問題があつた。シャドウマスクの開孔部を通過する電子ビームは蛍光面で発光するが、開孔部を通過しない電子ビームはシャドウマスクに照射され加熱されるため、前記シャドウマスクは熱膨張して電子ビームが決められた発光面に当らなくなる、いわゆるドーミング現象が生ずるが、このドーミング現象をなくするため熱膨張の小さいアンバー合金の採用が検討されている。

しかし、前記アンバー合金は従来の鉄鋼にくらべて0.2%耐力が高いため、シャドウマスクのような高精度の加工が困難であるため、その実用化が妨げられていた。前

さくしてもプレス時のスプリングバックをきわめて小さくすることは不可能であり、実用に供することはできないという欠点がある。

## (問題点を解決するための手段)

本発明は、前記従来のFe-Ni系低熱膨張合金の有する欠点あるいは問題点を除去・改善した合金を提供することを目的とし、プレス成形性およびエッチング性に優れたFe-Ni系低熱膨張合金を提供することによつて前記目的を達成することができる。すなわち本発明は、C 0.02%以下、Si 0.2%以下、Mn 0.5%以下、Ni 30~45%、Cr 1.5~6%、B 0.001~0.02%を含有し、残部Feよりなるプレス成形性およびエッチング性に優れたFe-Ni系低熱膨張合金を特定発明(以下第1発明と称す)とし、上記合金にさらにCo 4%以下を含有するものを第2発明合金、前記第1発明合金にさらにNb、Ta、Ti、Zr、V、Alのうちから選ばれる何れか1種又は2種以上を単独又は合計で0.005~0.4%含有するものを第3発明合金、前記第1発明合金にさらにCo 4%以下とNb、

前記高精度の加工性を向上させるため低耐力化が検討され始めており、その方法として、特開昭59-27434号、特開昭59-27435号、特開昭60-21331号に記載の方法が知られている。前記特開昭59-27434号によれば、アンバー材をマスクにエッチングし、真空焼鈍し、粗粒化させて低耐力化をはかっているが、そのアンバー材のMnを0.1%以下とすることにより、より効果のあることが開示されている。また、特開昭60-21331号によれば、冷間圧下率を50~80%に制限することにより、面内異方性が小さくなることが開示されている。

## (発明が解決しようとする問題点)

しかしこのような方法によつて低耐力化をはかっても、その値は必ずしも十分でなく、特に特開昭59-27434号記載の方法のように、低耐力化のため熱処理により粗粒化を行うとマスクのプレス時に肌荒れをひきおこし、実用に供することができないという大きな問題がある。また特開昭60-21331号記載の方法によれば、面内異方性を小

Ta、Ti、Zr、V、Alのうちから選ばれる何れか1種又は2種以上を単独又は合計で0.005~0.4%含有するものを第4発明合金とするものである。

次に本発明を詳細に説明する。

従来のシャドウマスク用合金はエッチング加工が施されなければならないため、良好なエッチング性を有することが要求され、このためには合金は細粒組織からなる必要があつた。一方、シャドウマスク用合金は耐力が低くならないことが要求されるため、プレス加工前に熱処理されて結晶が粗粒化されなければならないかつた。

しかし、本発明合金はもともと細粒結晶組織からなるため、エッチング性は良好であるだけでなくまた耐力も低いので、シャドウマスク用合金として極めて優れ、かつ熱膨張率は比較的小さい合金である。

本発明者等は従来のいわゆる6Niアンバー合金にCrを所定量添加することにより低耐力化を図ると共に、Bの添加により圧延面に各種結晶面のうちエッチング速度が最も速い結晶面である

(100) 結晶面が集合しやすくなり、エッチング性に優れることを新規に知見して本発明を完成した。

すなわち本発明合金にあつては、Crは耐力の益しい低下をひきおこし、Bは再結晶時に圧延面に平行に(100)結晶面に集合するようになることを本発明者等は新規に知見した。

次に本発明合金を実験データならびに実験結果について説明する。

第1図はC 0.005%, Si 0.05%, Mn 0.4%, Ni 36.0%を含有し、残部Feよりなる合金(以下30Niベース合金と称す)にCrを添加した場合の0.2%耐力に及ぼすCr量の影響を示す図であり、Crが増加するにつれて0.2%耐力が著しく減少することがわかる。この0.2%耐力の低下はプレス加工時のスプリングバック量すなわちもどり量を減少させ、高精度の加工がしやすくなる。

第2図は前記第1図に示すものと同一合金について圧延面への(100)結晶面の集合度に対するB量の影響を示す図である。縦軸は集合度であり、X線回折による(311), (110), (100), (111)面のビ

ーク強度の合計に対する(100)面のピーク強度の比を定めた図である。同図からBが増加するにつれてエッチング速度の速い(100)面が圧延面に集合することがわかる。

第1および2図より、Crの添加により0.2%耐力が降下してプレス性が向上し、またBの添加により圧延面に(100)面が集合してエッチング性が向上することがわかつた。

次に本発明において合金の成分組成を限定する理由を説明する。

C: Cは熱膨張係数を増加させ、また0.2%耐力を増加させる元素であり、なるべく少ないことが望ましくCは0.02%以下にする必要がある。

Si: SiはCと同様に熱膨張係数を増加させ、また0.2%耐力を増加させる元素であり、なるべく少ないことが望ましい。またSiの偏析はマスクのエッチング時のエッチングムラなどをひきおこすので偏析を発生させないためにも少ないことが望ましく、Siは0.2%以下にする必要がある。

Mn: MnはC, Siと同様に熱膨張係数を増加させ、0.2%耐力を増加させる元素であり、なるべく少ないことが望ましい。またMnの偏析はSiの場合と同様にマスクのエッチング時のエッチングムラなどをひきおこすため少ないことが望ましく、Mnは0.5%以下にする必要がある。

Ni: Niは熱膨張係数を支配する基本的成分元素であり、100℃以下の低温側においてはNi 36%付近で、またより高温側においてはNi 42%付近で最も小さい熱膨張係数を示す。30%未満においてはマルテンサイトが生成し熱膨張係数が大きくなり、一方45%を超えるとまた熱膨張係数が大きくなるので、Niは30~45%の範囲内にする必要がある。

Cr: Crは0.2%耐力を著しく低下させ、プレス成形性を向上させ、一方では熱膨張係数を増加させる元素である。しかし、1.5%未満では0.2%耐力の低下が十分でなく、一方6%を超えると熱膨張係数が大きくなりすぎて、例えばシャドウマスク材料として使用する場合には電

子ビームが露光面に当らなくなるという障害が生じるので、Crは1.5~6%にする必要がある。

B: Bは同一冷間加工度ならびに同一焼純温度の材料において、その添加量が増加するにつれ、例えばシャドウマスクなどのエッチングを施す場合にはエッチング速度の最も速い結晶面である(100)面が板面に集合するので同一腐食液中で早く開孔することができ、生産性の向上に大きく寄与する元素である。しかし、Bが0.001%未満では上述の効果が乏しく、一方0.02%を超えるとBの固溶量が多くなり、Cと同様に0.2%耐力を増加させてプレス成形性を阻害する。従つてBは0.001~0.02%の範囲内にする必要がある。

Nb, Ta, Ti, Zr, V, Al: Nb, Ta, Ti, Zr, V, AlはそれぞれCおよびNと結合して炭化物、窒化物を生成し、結晶粒度の微細化に寄与する元素である。一方、Bも鋼中のC, Nと結びついて炭化物、窒化物となるが、BよりもC, Nと親和力の強いNb, Ta, Ti, Zr, V, Al等を添加し、それらの炭化

物、窒化物としてC、Nを固定しておくことは有効B量を増すこととなり、きわめて有効であるNb、Ta、Ti、Zr、V、AlはBの作用を向上させることも寄与する元素である。Nb、Ta、Ti、Zr、V、Alのなかから選ばれる何れか1種又は2種以上が単独又は合計量で0.005多未満では上記寄与効果を十分に得ることができず、一方0.4多より多いとC、Nと結合すると共にOとの親和力も強いことから、表面層にこれらの元素の窒化物を生成しやすくなり、0.2多耐力の低下を阻害するので上記Nb、Ta、Ti、Zr、Vおよび/またはAlは0.005～0.4多の範囲内にする必要がある。

Co: Coはアンバー特性を向上させるのに寄与する元素であり、Co含有量が増加するにつれてアンバー特性を示すNi含有量の下限が拡大するが、Coは4多より多いと0.2多耐力が増加してプレス性を阻害するのでCoは4多以下にする必要がある。

次に本発明合金の製造方法について説明する。  
本発明合金の製造用諸原料を大気下で電気炉

溶解した後、AOD法(アルゴン-酸素吹き脱炭法)又はVOD法(真空-酸素吹き脱炭法)により精錬した後、大気中又は真空中で造塊する。次いで熱間圧延、冷間圧延、焼鈍、酸洗工程を経て最終製品とする。なお、前記焼鈍は空気中および/または非酸化性雰囲気中で施す。

次に本発明を実施例について説明する。

#### 実施例

下記の表にCrとBとを必須元素とする本発明合金とBを含有しない従来型のFe-Ni系合金の0.2多耐力、硬さ、熱膨張係数ならびにエッチング性に有効な(100)結晶面の集合度を示す。

表中いずれの供試材も板厚0.20mmの材料を950℃1分間保持の熱処理を施した後各種試験に供した。0.2多耐力はJIS 13B号試験片に加工後、JIS G 4303に準じ、硬さ試験はJIS Z 2244に準じて実施した。熱膨張試験は室温から100℃までの平均熱膨張を測定した。また、集合度はMoターゲットを用い45°～20°まで走査し、(311)、(110)、(100)、(111)面のピーク高さをそれぞれ

表

		元 素								試 験 結 果			
		C	Si	Mn	Ni	Cr	B	Co	その他	0.2多耐力 (kg/mm <sup>2</sup> )	硬さ (Hr)	熱膨張係数 (×10 <sup>3</sup> /℃)	(100)集合度 (%)
発 明 合 金	1	0.005	0.05	0.15	39.6	3.5	0.0015	-	-	22.1	130	50	55
	2	0.007	0.07	0.34	36.1	3.4	0.0008	-	-	19.1	119	35	60
	3	0.001	0.09	0.41	34.0	3.7	0.0020	-	-	17.4	112	47	57
	4	0.007	0.08	0.46	30.7	3.2	0.0021	2.5	-	17.7	114	52	62
	5	0.005	0.04	0.32	36.2	1.7	0.0019	3	-	23.1	127	33	56
	6	0.008	0.04	0.10	35.8	4.9	0.0029	-	-	17.5	114	37	65
	7	0.007	0.08	0.23	35.1	5.7	0.0024	-	-	17.0	110	40	55
	8	0.006	0.09	0.40	35.8	3.3	0.0110	-	V 0.13	18.5	117	34	82
	9	0.006	0.05	0.35	36.3	3.2	0.0190	-	Ta 0.07	18.7	117	33	85
	10	0.009	0.09	0.41	36.2	3.4	0.0112	-	Nb 0.04	18.1	114	35	80
	11	0.010	0.12	0.46	35.9	3.1	0.0141	1.0	Ti 0.03	19.2	121	31	85
	12	0.005	0.09	0.27	35.7	2.9	0.0115	-	Zr 0.02	20.4	120	28	82
	13	0.002	0.11	0.21	36.4	3.2	0.0117	-	Al 0.05	19.2	120	33	82
	14	0.004	0.09	0.26	36.1	3.0	0.0121	-	Nb 0.02 Al 0.04	19.4	121	29	85
比 較 合 金	15	0.006	0.07	0.31	36.2	-	-	-	-	24.2	143	17	40
	16	0.010	0.08	0.41	42.3	-	-	-	-	24.9	144	50	37
	17	0.008	0.07	0.47	45.1	-	-	-	-	25.4	147	73	44
	18	0.007	0.05	0.40	36.0	3.1	-	-	-	19.4	120	36	38

測定し、その高さの合計に対する(100)面の高さ比を求めた。

この表からわかるように、CrとBを添加した本発明合金は、比較合金にくらべて0.2%耐力、硬さが低く、(100)集合度が高いことがわかる。

なお、比較合金No. 18 (36Ni-3Cr-残部Fe)は特開昭59-59861号記載と同一成分範囲の合金である。同公報によれば、Crの添加は強度改善・硬度上昇に寄与し、36%Ni鋼に3%のCrを添加すると硬度が著るしく上昇することが記載されている。しかし本発明者らは比較合金No. 18から明らかのように、これとは全く反対に、Crが0.2%耐力と硬度の低下に寄与することを新たに知見した。さらにこのCrを添加した合金にBを添加することにより(100)集合度を高めることができることを新規に知見した。

#### (発明の効果)

本発明合金では従来合金にくらべ、熱膨張係数は問題となるほど大きくはならず、このような(100)結晶面の高い集合度をもつような材料では

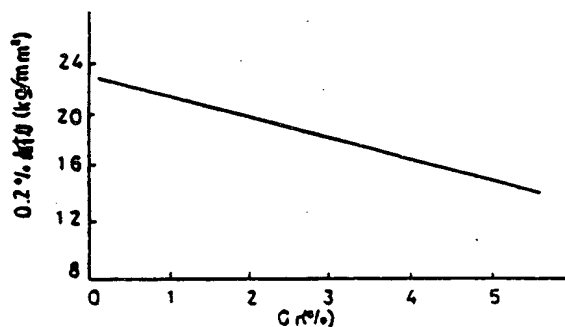
エッチングによりシャドウマスクの製造時にエッチングスピードを速くすることができ、またエッチングによるマスク孔の形状もきれいに仕上げることができる。またこのような0.2%耐力及び硬さの低下はエッチングにより製造したシャドウマスクのプレス加工時のスプリングバックを減少させ、金型へのなじみを大きくさせ、良好なプレス加工形状が得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は36%Ni合金にCrを添加したときの0.2%耐力に及ぼす影響を示す図、第2図は36%Ni-3%Cr合金にBを添加したときの(100)集合度に及ぼす影響を示す図である。

特許出願人 日本冶金工業株式会社  
代理人 弁理士 村田 政 治

第 1 図



第 2 図

